

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-104798

(P2001-104798A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| B 0 1 J 35/02 | | B 0 1 J 35/02 | J 4 D 0 4 8 |
| B 0 1 D 53/86 | | 23/22 | A 4 G 0 6 9 |
| B 0 1 J 23/22 | | 23/26 | A 4 K 0 2 9 |
| 23/26 | | 37/02 | 3 0 1 P |
| 23/745 | | C 2 3 C 14/34 | A |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-290637

(22) 出願日 平成11年10月13日 (1999. 10. 13)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

(72) 発明者 山下 信樹

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(72) 発明者 利根川 裕

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74) 代理人 100060069

弁理士 奥山 尚男 (外2名)

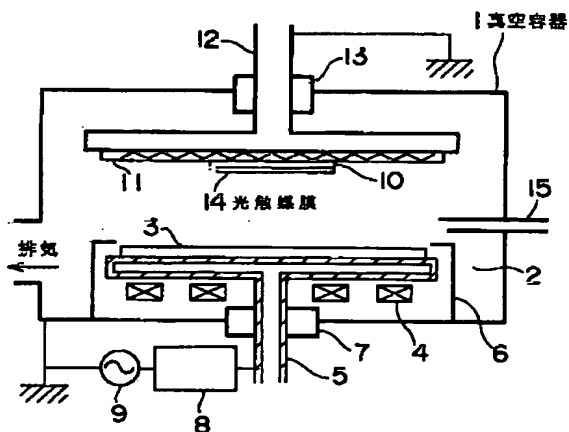
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒、その製造方法及びその製造装置

(57) 【要約】

【課題】 可視領域においても安定に作用する高性能の光触媒を、非常に簡単で安価な装置を用いて、大面積に対しても低コストで製造することができる光触媒、その製造方法、及びその製造装置を提供する。

【解決手段】 真空中に、膜材料となる酸化チタンと微量のCr、V、Fe又はNiとを含むターゲット3を有するスパッタ源2を設け、放電ガスであるアルゴン及び酸素を導入して、該ターゲット3に電力を印加して放電を発生させることによって、該ターゲット3表面よりスパッタ粒子を放出させて、基板10に光触媒膜14を堆積させることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空中に、光触媒膜の材料となる酸化チタンと微量のCr、V、Fe又はNiとを含むターゲットを有するスパッタ源を設け、放電ガスであるアルゴン及び酸素を導入して、該ターゲットに電力を印加して放電を発生させることによって、該ターゲット表面よりスパッタ粒子を放出させて、基板に光触媒膜を堆積させることを特徴とする光触媒の製造方法。

【請求項2】 上記ターゲットの組成は、 $Ti_{1-x}A_xO_2$ にCr、V、Fe及びNiからなる群の中から選ばれる少なくとも一種の元素を微量に含むものであって、該組成比はCr、V、Fe又はNiのいずれかの元素をAとすると $Ti_{1-x}A_xO_2$ （ x は0.0005～0.1の範囲）なる式で表わして、かつ、上記放電ガスの組成は、アルゴンが50～99.99体積％、酸素が50～0.01体積％であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒の製造方法。

【請求項3】 上記請求項1又は2に記載の方法により製造されることを特徴とする光触媒。

【請求項4】 真空容器と、酸化チタン及び微量のCr、V、Fe若しくはNiを含むターゲットを有するスパッタ源と、該スパッタ源の近傍に設置されたガス導入口と、該ターゲットと該真空容器との間に接続した電源と、該ターゲットの対向部に設置された基板電極と、該基板電極に設けられたヒーターと、該基板電極の表面に取り付けられた基板とを備えることを特徴とする光触媒の製造装置。

【請求項5】 真空中で、光触媒膜の材料となる酸化チタンと微量のCr、V、Fe又はNiとを含む蒸発材料を蒸発源によって加熱、蒸発させ、酸素ガスを導入して、該蒸発源上で該酸素ガスを放電させることによって、基板に光触媒膜を堆積させることを特徴とする光触媒の製造方法。

【請求項6】 上記蒸発材料の組成は、 $Ti_{1-x}A_xO_2$ にCr、V、Fe及びNiからなる群の中から選ばれる少なくとも一種の元素を微量に含むものであって、該組成比はCr、V、Fe又はNiのいずれかの元素をAとすると $Ti_{1-x}A_xO_2$ （ x は0.0005～0.1の範囲）なる式で表わされることを特徴とする請求項5に記載の光触媒の製造方法。

【請求項7】 上記請求項5又は6に記載の方法により製造されることを特徴とする光触媒。

【請求項8】 真空容器と、酸化チタンと微量のCr、V、Fe又はNiとを含む蒸発材料を有する蒸発源と、該蒸発源の上方に設けられた高周波コイルと、該高周波コイルと該真空容器との間に接続した電源と、該高周波コイルの対向部に設置された基板ホルダーと、該基板ホルダーに設けられたヒーターと、該基板ホルダーの表面に取り付けられた基板とを備えることを特徴とする光触媒の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、可視光の照射によっても触媒活性を発現し、可視光の照射下での窒素酸化物等の分解反応ができる光触媒、その製造方法及びその製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンによる光触媒反応は、常温でクリーンに光エネルギーを化学エネルギーに変換するため、環境浄化等への展開が期待されている。特に酸化チタンは光活性を向上させるため、超微粒子化や金属添加、可視領域の光を利用するための色素の吸着等が行われている。しかしながら、これまでの光触媒は、波長が約380nmよりも短い紫外光では作用するが、波長がこれよりも長い可視光の領域では、定常的な光触媒反応が不可能であった。例えば、酸化チタンを用いる光触媒反応の例として、窒素酸化物の分解反応等が挙げられるが、紫外光の照射下でのみ効率的に進行する。このため、太陽光だけでは5％程度の紫外光しか利用できず、別の紫外光源が必要であるという問題があった。

【0003】これに対し、酸化チタンにCr、V、Fe等を真空中でこれらの元素を含むガスをプラズマ化し発生した、イオンを、直流高電圧（数10kV～数100kV）をかけた加速電極を用い、電界により引き出し、加速して、イオンビームという形で注入することにより、酸化チタンの光吸収帯を可視領域までシフトさせ、可視領域においても安定に作用する光触媒を得ることができる。しかしながら、金属等のイオン注入を用いるには、十分な圧力の金属蒸気を発生させることや、金属プラズマを安定的にかつ長時間発生させることが必要であり、これらはいずれも技術的に困難が伴う。また、金属の直接の蒸発を用いずに塩化物、フッ化物といった液体及びガス状の化合物を用いた場合はその供給は容易となるが、装置の腐食や、金属の電極への付着を招き、メンテナンスを頻繁に行う必要があり、長時間の運転が困難である。さらに、装置は非常に高価である。そして、このような方法でイオン注入を行う場合、小面積の被処理材料であればビームをスキャンするか、若しくは注入相手材をビームに対して移動させれば良いが、大面積の注入相手材に対しては装置が大規模となり、また注入処理に長時間かかり、生産性が劣るという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑み、可視領域においても安定に作用する高性能の光触媒を、非常に簡単に安価な装置を用いて、大面積に対しても低コストで製造することができる光触媒、その製造方法及びその製造装置を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の光触媒の製造方法は、真空中に、光触媒

膜の材料となる酸化チタンと微量のCr、V、Fe又はNiとを含むターゲットを有するスパッタ源を設け、放電ガスであるアルゴン及び酸素を導入して、該ターゲットに電力を印加して放電を発生させることによって、該ターゲット表面よりスパッタ粒子を放出させて、基板に光触媒膜を堆積させることを特徴とする。上記ターゲットの組成は、 TiO_2 にCr、V、Fe及びNiからなる群の中から選ばれる少なくとも一種の元素を微量に含むものであって、その組成比はCr、V、Fe又はNiのいずれかの元素をAとすると $Ti_{1-x}A_xO_2$ (xは0.0005~0.1の範囲)なる式で表わして、かつ、上記放電ガスの組成は、アルゴンが50~99.99体積%、酸素が50~0.01体積%とすることが出来る。また、本発明の別の側面として、本発明は、上記に記載の方法によって製造する光触媒である。さらに、本発明のもう別の側面として、本発明の光触媒の製造装置は、真空容器と、酸化チタン及び微量のCr、V、Fe又はNiを含むターゲットを有するスパッタ源と、該スパッタ源の近傍に設置されたガス導入口と、該ターゲットと該真空容器との間に接続した電源と、該ターゲットの対向部に設置された基板電極と、該基板電極に設けられたヒーターと、該基板電極の表面に取り付けられた基板とを備えることを特徴とする。

【0006】また、本発明の光触媒の製造方法は、真空中で、光触媒膜の材料となる酸化チタンと微量のCr、V、Fe又はNiとを含む蒸発材料を蒸発源によって加熱、蒸発させ、酸素ガスを導入して、該蒸発源上で該酸素ガスを放電させることによって、基板に光触媒膜を堆積させることを特徴とする。上記蒸発材料の組成は、 TiO_2 にCr、V、Fe及びNiからなる群の中から選ばれる少なくとも一種の元素を微量に含むものであって、その組成比はCr、V、Fe又はNiのいずれかの元素をAとすると $Ti_{1-x}A_xO_2$ (xは0.0005~0.1の範囲)なる式で表わせる。また、本発明の別の側面として、本発明は、上記に記載の方法によって製造する光触媒である。さらに、本発明のもう別の側面として、本発明の光触媒の製造装置は、真空容器と、酸化チタンと微量のCr、V、Fe又はNiとを含む蒸発材料を有する蒸発源と、該蒸発源の上方に設けられた高周波コイルと、該高周波コイルと該真空容器との間に接続した電源と、該高周波コイルの対向部に設置された基板ホルダーと、該基板ホルダーに設けられたヒーターと、該基板ホルダーの表面に取り付けられた基板とを備えることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照にして、本発明の光触媒、その製造方法及びその製造装置について、その実施の形態を詳細に説明する。

実施の形態その1

図1は、本発明に係る光触媒の製造装置の一実施の形態

を示す模式図である。図1に示すように、この装置は、真空容器1を備えており、真空排気装置(図省略)によって真空排気できる。スパッタ源2は、 $Ti_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ からなる組成のターゲット3と、磁場発生用磁石4と、水冷機能を備えたターゲット電極5と、シールド6と、真空シール機能を備えた絶縁体7とで構成する。また、上記ターゲット電極5には、整合器8を介して高周波電源9を接続する。一方、上記ターゲット3の対向部には、ヒーター11を備えた基板電極12を設置し、この基板電極12の表面には基板10を取り付ける。また、基板電極12は、真空シール機能を備えた絶縁体13を通じて真空容器1と固定する。更に、上記ターゲット3の近傍には、ガス流量制御装置(図示省略)に直結したガス導入口15を設置する。

【0008】このような構成の装置において、まず、無アルカリガラス等の基板10を、有機溶剤(例えばアセトン)で超音波洗浄を施して乾燥させた後、真空容器1内の基板電極12に設置し、気圧を 5×10^{-6} torr以下に、好ましくは 2×10^{-6} torr以下に予備排気する。次に、ヒーター11によって、基板10を200~500℃に、好ましくは約300℃に加熱する。そして、ガス導入口15から、アルゴンガスと酸素の混合ガスを導入する。この時、アルゴンガスを50~99.99体積%、酸素を50~0.01体積%に、好ましくはアルゴンガスを90体積%、酸素を10体積%にする。また、この時の圧力は 1×10^{-3} ~ 1×10^{-2} torrに、好ましくは約 5×10^{-3} torrに調整する。次に、整合器8を介して高周波電源9により高周波電力をターゲット電極5に印加すると、放電が発生してアルゴンイオンが生成する。この生成したアルゴンイオンがターゲット3表面に衝突し、ターゲット3表面より膜材料からなるスパッタ粒子が飛び出す。このスパッタ粒子は基板10に堆積し、光触媒膜14を形成する。この光触媒膜14の膜厚は、約50nm~1μmである。

【0009】上記のようにして作製した本発明の光触媒についての紫外光~可視光透過スペクトルを図2の(b)に示す。また、図1の装置において、Crを含まない酸化チタン膜のみを作製した光触媒についての透過スペクトルを図2の(a)に示す。図2の(a)に示すように、Crを含まない酸化チタン膜では、約320nmより透過率が増加しはじめて約380nmで最大となり、それ以上の波長では干渉効果により波打っている。この結果、Crを含まない酸化チタン膜では、透過率が最大となる約380nmを超える光は透過し、380nm以下の紫外光について吸収が起こる。つまり、可視光領域の光吸収は全く起こらない。一方、図2の(b)に示すように、本発明のCrを含んだ酸化チタン膜光触媒では、約350nmから透過率が増加しはじめて約450nmで最大となり、それ以上の波長では干渉効果により波打っている。この結果、本発明によるCrを含んだ

酸化チタン膜では、透過率が最大となる約450nmを超える光は透過し、約450nm以下の可視領域を含む光については吸収が起こる。

【0010】ターゲットの組成を $Ti_{1-x}Cr_xO_2$ と表すと、 x は0.0005~0.1の範囲、特に0.001~0.05の範囲が好ましい。 x が0.0005未満の場合、Crの添加量が酸化チタンのバンドギャップを変化させる量まで達していないため、可視光領域の光吸収は全く起きず、好ましくない。一方、 x が0.1を超える場合、 $Ti_{1-x}Cr_xO_2$ 以外の黒色の物質が生成するため、ある波長での選択的吸収がなくなり、好ましくない。また、Crの代わりに、V、Fe又はNiを添加したターゲット、あるいは、Crと、V、Fe、Niとを組み合わせて添加したターゲット、特にCrとVを組み合わせて添加したターゲットを用いても同等の効果が得られる。更に、作製した光触媒膜では、10torrの一酸化窒素の雰囲気中で、波長420nmの光を照射したところ、この一酸化窒素の濃度は徐々に減少することを確認した。しかし、Crを添加しない酸化チタン膜では、この一酸化窒素の濃度の減少は観察されなかった。また、V、Fe、Niを添加したターゲットを用いても同等の効果が得られた。このように、本発明によれば、可視領域においても安定に作用する光触媒を、非常に簡単に安価な装置を用いて、大面積に対して短時間でかつ低コストで製造することが可能となる。

【0011】実施の形態その2

図3は、本発明に係る光触媒の製造装置のもうひとつの実施の形態を示す模式図である。図3に示すように、この装置は、真空容器16を備えており、真空排気装置（図省略）によって真空排気できる。蒸発源17には、 $Ti_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ からなる組成の蒸発材料18を設置する。ここで、蒸発源17は、特に限定されるものではなく、例えば、電子ビーム蒸発源、抵抗加熱蒸発源などを用いることができる。真空容器16の側面には、ガス流量制御装置（図省略）に直結したガス導入口23を設置する。また、蒸発源17の上方には、放電発生用の高周波コイル19を設置し、この高周波コイル19は、真空シール機能を備えた絶縁体20を通じて真空容器16に固定する。さらに、高周波コイル19には、整合器21を介して高周波電源22を接続する。また、この高周波コイル19の上方には、ヒーター25を備えた基板ホルダー24を設置し、この基板ホルダー24の表面には基板26を取り付ける。

【0012】このような構成の装置において、まず、無アルカリガラス等の基板26を有機溶剤（例えばアセトン）で超音波洗浄を施して乾燥させた後、真空容器16内の基板ホルダー24に設置し、気圧を 5×10^{-6} torr以下に、好ましくは 2×10^{-6} torr以下に予備排気する。またヒーター25により、基板26を200~500℃に、好ましくは約300℃に加熱する。そし

て、ガス導入口23より酸素ガスを導入する。この時の圧力は 1×10^{-4} ~ 1×10^{-3} torrに、好ましくは約 8×10^{-4} torrに調整する。次に、蒸発源17により $Ti_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ からなる組成の蒸発材料18を加熱、蒸発させ、それと同時に、整合器21を介して高周波電源22より高周波電力を高周波コイル19に印加する。これによって、放電によるプラズマ28が発生し、基板26上に光触媒膜27を形成することができる。この光触媒膜27の膜厚は約50nm~1μmである。

【0013】上記のようにして作製した本発明の光触媒についての紫外光~可視光透過スペクトルを図4の

(b)に示す。また、図3の装置において、Crを含まない酸化チタン膜のみを作製した光触媒についての透過スペクトルを図4の(a)に示す。図4の(a)に示すように、Crを含まない酸化チタン膜では、約320nmから透過率が増加しはじめて約380nmで最大となり、それ以上の波長では干渉効果により波打っている。この結果、Crを含まない酸化チタン膜では、透過率が最大となる380nmを超える光は透過し、380nm以下の紫外光について吸収が起こる。つまり、可視光領域の光吸収は全く起こらない。一方、図4の(b)に示すように、本発明のCrを含んだ酸化チタン膜光触媒では、約320nmから透過率が増加しはじめて約440nmで最大となり、それ以上の波長では干渉効果により波打っている。この結果、本発明によるCrを含んだ酸化チタン膜では、透過率が最大となる約440nmを超える光は透過し、約440nm以下の可視領域を含む光については吸収が起こる。

【0014】蒸発材料の組成を $Ti_{1-x}Cr_xO_2$ と表すと、 x は0.0005~0.1の範囲、特に0.001~0.05の範囲が好ましい。 x が0.0005未満の場合、Crの添加量が酸化チタンのバンドギャップを変化させる量まで達していないため、可視光領域の光吸収は全く起きず、好ましくない。一方、 x が0.1を超える場合、 $Ti_{1-x}Cr_xO_2$ 以外の黒色の物質が生成するため、ある波長での選択的吸収がなくなり、好ましくない。また、Crの代わりに、V、Fe又はNiを添加した蒸発材料、あるいは、Crと、V、Fe、Niとを組み合わせて添加した蒸発材料、特にCrとVを組み合わせて添加した蒸発材料を用いても同等の効果が得られる。更に、作製した光触媒膜では、10torrの一酸化窒素の雰囲気中で、波長420nmの光を照射したところ、この一酸化窒素の濃度は徐々に減少することを確認した。また、その減少速度は図1の装置で作製したものより速かった。しかし、Crを添加しない酸化チタン膜では、この一酸化窒素の濃度の減少は観察されなかった。また、V、Fe、Niを添加した蒸発材料を用いても同等の効果が得られた。

【0015】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば、可視領域においても安定に作用する高性能の光触媒を、非常に簡単に安価な装置を用いて、大面積に対しても低コストで製造することができる光触媒、その製造方法及びその製造装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る光触媒の製造方法の一実施の形態を示す模式図である。

【図2】図1に示す方法によって製造した光触媒の紫外光～可視光の領域の透過スペクトルである。

【図3】本発明に係る光触媒の製造方法のもうひとつの実施の形態を示す模式図である。

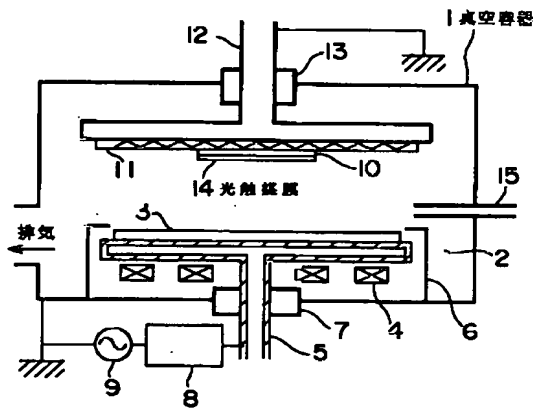
【図4】図3に示す方法によって製造した光触媒の紫外光～可視光の領域の透過スペクトルである。

【符号の説明】

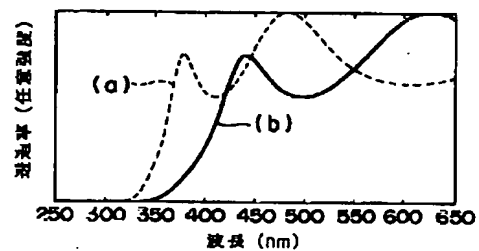
- 1 真空容器
- 2 スパッタ源
- 3 ターゲット
- 4 磁場発生用磁石
- 5 ターゲット電極
- 6 シールド
- 7 絶縁体

- 8 整合器
- 9 高周波電源
- 10 基板
- 11 ヒーター
- 12 基板電極
- 13 絶縁体
- 14 光触媒膜
- 15 ガス導入口
- 16 真空容器
- 17 蒸発源
- 18 蒸発材料
- 19 高周波コイル
- 20 絶縁体
- 21 整合器
- 22 高周波電源
- 23 ガス導入口
- 24 基板ホルダー
- 25 ヒーター
- 26 基板
- 27 光触媒膜
- 28 プラズマ

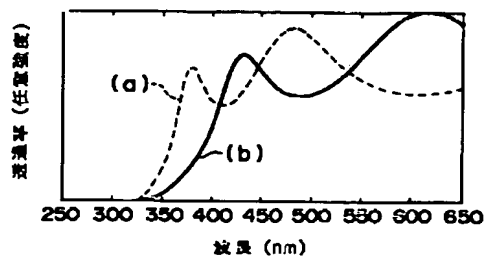
【図1】



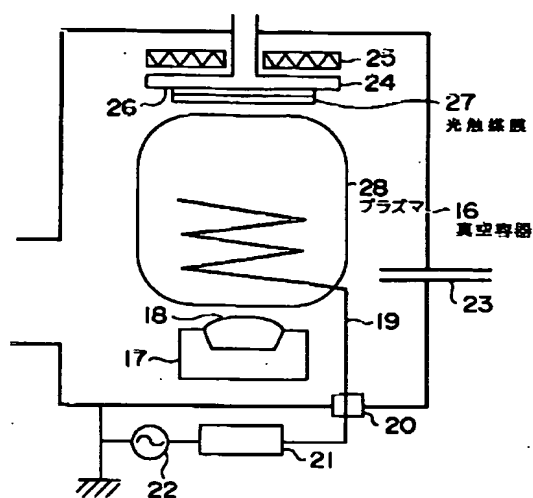
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

| (51)Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|---------|
| B 0 1 J 23/755 | | B 0 1 D 53/36 | J |
| 37/02 | 3 0 1 | | C |
| C 2 3 C 14/34 | | B 0 1 J 23/74 | 3 0 1 A |
| | | | 3 2 1 A |

F ターム(参考) 4D048 AB01 AB03 BA07X BA23Y
 BA25X BA36Y BA38Y BA41X
 BA42X EA01
 4G069 AA08 AA09 BA04A BA04B
 BA48A BB04A BB04B BB06A
 BB06B BC54A BC58A BC58B
 BC66A BC68A CA02 CA03
 CA07 CA10 DA06 EA11 FA03
 FB02 FB79
 4K029 AA09 AA24 BA48 BA50 BB01
 BC00 BD00 CA05 DA02 DB05
 DB17 DB18 DC05 DC12 DC35
 DC41